

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Ivana Peran**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2016.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ**

**Ivana Peran**

**Ekološki prihvatljiva metoda redukcije grafen - oksida**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:**

**Dr. sc. Marijana Kraljić Roković, doc.**

**Članovi ispitne komisije:**

**Dr. sc. Marijana Kraljić Roković, doc.**

**Dr. sc. Suzana Sopčić**

**Izv.prof.dr.sc. Elvira Vidović**

**Zagreb, rujan 2016.**

***Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,***

***Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2015./2016.***

*Zahvaljujem se doc.dr.sc. Marijani Kraljić Roković, na predloženoj temi, zavidnom strpljenju i brojnim savjetima koji su mi pomogli u izradi ovog rada. Hvala na uloženom trudu i zaraznoj volji koja me je poticala na daljni rad. Vaše mentorstvo neka bude za primjer svima.*

*Zahvaljujem se mag.ing.Denisu Sačeru, koji je pratio ovaj rad od samog početka, uvijek spreman pomoći i udijeliti savjet zlata vrijedan. Hvala na utrošenom vremenu, dobroj volji onda i kada nije bio takav dan, hvala na znanju koje prenosiš na studente i strpljenju bez premca.*

*Posebna zahvala mojoj obitelji koja je proživjela svaku riječ ovog rada. Hvala što ste bili ustrajni i niste zapeli onda kada ja jesam.*

*Hvala ljudima koje ne treba ponaosob imenovati. Hvala što ste imali strpljenja i razumijevanja za sve dane koji su prošli i koji tek dolaze. Hvala što ste uvijek svjetlo na kraju tunela.*

*Naposljetku, najveća zahvala mojim roditeljima kojima posvećujem ovaj rad. Hvala što ste uvijek bili tu, čuvali leđa i lomili sve nevere. Bez vaše potpore bi ovaj put bio nezamisliv.*



## SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio provesti redukciju grafenova oksida (GO) u grafen (rGO) korištenjem ekstrata lista masline (ELM). Redukcija je provedena uz različite količine ELM pri čemu je kao produkt kod manjeg omjera ELM/GO dobiven uzorak rGO1, dok je uz veći omjer ELM/GO dobiven uzorak rGO2.

Uzorci GO, rGO1 i rGO2 okarakterizirani su nizom metoda poput infracrvene spektroskopije potpomognute Fourierovom transformacijom (FT-IR), termogravimetrijskom analizom (TGA), te cikličkom voltametrijom. Pomoću TGA analize i FT - IR spektroskopije utvrđeno je da je proces redukcije proveden uspješno te da je dobiven produkt (rGO) kod kojeg je, u odnosu na GO, značajno smanjen udio kisikovih funkcionalnih skupina. Metoda cikličke voltametrije je pokazala da dobiveni uzorak pokazuje dobra kapacitivna svojstva, što znači, osim što su uklonjene kisikove funkcionalne skupine, da je došlo do regeneracije sp<sup>2</sup> hibridizacije kod ugljikovih atoma. Zabilježeni su specifični kapaciteti za rGO1 uzorak od 12-25 F g<sup>-1</sup> te za rGO2 uzorak od 117-227 F g<sup>-1</sup> koji ovise o granicama potencijala unutar kojih je provedeno ispitivanje.

Dobiveni rezultati ukazuju da je korištenjem fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline moguće djelotvorno provesti redukciju GO, a dobiveni produkt (rGO) je moguće upotrijebiti kao aktivni materijal u elektrokemijskim izvorima energije.

Ključne riječi: *ciklička voltametrija, ekstrakt lista masline, FT-IR, grafen, grafenov oksid, TGA*

## SUMMARY

The main goal of this research was to carry out the reduction of graphene oxide ( GO ) to graphene ( rGO ) by using olive leaf extract ( ELM ) . Reduction was carried out with different amounts of ELM. The sample obtained by using the smaller ratio ELM/GO was rGO1, while the sample obtained by using higher ratio of ELM/GO was rGO2 .

GO, rGO1 and rGO2 samples have been characterized by a number of methods such as Fourier transformed infrared spectroscopy ( FT - IR ) , thermogravimetric analysis ( TGA ) , and cyclic voltammetry. By TGA analysis and FT - IR spectroscopy it was found that the reduction process was successful and the obtained product ( rGO ) had significantly reduced amount of oxygen functional groups compared to the GO . Cyclic voltammetry method showed a good capacitive properties, of the obtained material indicating that in addition to removal of oxygen functional groups, the regeneration of  $sp^2$  hybridization also takes place during the reduction process. The specific capacitance values for rGO1 sample were 12-25 F  $g^{-1}$  and for rGO 2 sample 117 to 227 F  $g^{-1}$  which depends on potential range of investigation.

The results obtained in this work indicate that by using phenolic compounds from olive leaf extract it is possible to reduce GO effectively. The obtained product, rGO, can be used as an active material in electrochemical power sources.

**Keywords:** *cyclic voltammetry, FT-IR, graphene, graphene oxide, olive leaf extract, TGA*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. GRAFEN I GRAFENOV OKSID .....	2
2.1.1. Grafen .....	2
2.1.2. Grafenov oksid .....	3
2.2. SAŽETAK KEMIJSKIH METODA PROIZVODNJE GRAFENA I NJHOVI NEDOSTACI .....	4
2.2.1. IZ GRAFITA U GRAFENOV OKSID .....	4
2.2.1.1. Hidrazin hidrat .....	5
2.2.1.2. Natrij borhidrid .....	6
2.3. ZELENA PROIZVODNJA .....	6
2.3.1. Polifenolni spojevi .....	6
2.3.2. Maslina i njeni antioksidansi .....	7
2.4. METODE KORIŠTENJA U RADU .....	9
2.4.1. Termogravimetrijska analiza .....	9
2.4.2. UV/VIS spektroskopija .....	10
2.4.3. FT – IR spektrofotometrija .....	12
2.4.4. Ciklička voltametrija .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. KEMIKA LIJE .....	15
3.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GO I ELM UV/VIS SPEKTROSKOPIJOM .....	15
3.3. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA .....	17
3.4. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKOG ISPITIVANJA .....	21
3.5. PRIPREMA ELEKTRODA .....	22
3.6. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA TGA ANALIZOM .....	23
3.7. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM .....	24
3.8. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE .....	24
4. REZULTATI .....	25
4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA .....	25
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....	26
4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA .....	27
5. RASPRAVA .....	31
6. ZAKLJUČAK .....	36
7. LITERATURA .....	37
8. ŽIVOTOPIS .....	39

## **1.UVOD**



Grafen, kao dvodimenzionalni monosloj ugljika, je velika aromatska makromolekula koja se ističe svojim specifičnim svojstvima. Proziran, gust toliko da ni najmanji atom plina ne može proći kroz njega, do sto puta jači od čelika, provodi toplinu i elektricitet, te na taj način nalazi široku primjenu u svakodnevnom životu. Koristi se u izgradnji zaslona osjetljivih na dodir, solarnih ćelija, svjetlosnih panela, izrazito čvrstih kompozitnih materijala, a većinska primjena tek pronalazi svoj put. Kemijska sinteza grafena iz grafita je značajan postupak u proizvodnji velikih količina grafena namijenjenih pripravi kompozitnih materijala te aktivnih materijala u elektrokemijskim izvorima energije. Ova metoda uključuje više koraka pri čemu se iz grafita dobiva (GO) koji se naknadno reducira u grafen (rGO). Postupak redukcije je najzahtjevniji dio procesa, a najčešće korišteni reducensi su natrij borhidrida ili hidrazin hidrata. Iako su korištenjem navedenih reducensa postignuti dobri rezultati kontinuirano se javlja potreba za jeftinijim i manje toksičnim reducensima. Tako se pokazalo da je moguće provesti redukciju GO korištenjem antioksidansa poput C-vitamina ili fenolnih spojeva iz zelenog čaja.

Svrha ovog rada je bila je ispitati mogućnost redukcije GO fenolnim spojevima iz ekstrakta lista masline među kojima je najzastupljeniji oleuropein. Ova vrsta spojeva je zanimljiva s obzirom da je zastupljena u otpadnoj vegetacijskoj vodi masline čije zbrinjavanje u praksi nije u potpunosti riješeno. Stoga bi se ova vrsta otpadne vode mogla upotrijebiti u navedenom procesu kao jeftina i ekološki prihvatljiva alternativa. U ovom radu je korišten GO dobiven Hofmannovim postupkom iz uzorka prirodnog grafita. Proces redukcije proveden je na način da je ekstrakt lista masline (Magdis d.o.o.) dodan različitim omjerima u otopinu GO nakon čega je smjesa zagrijavana pri 80°C uz početnu pH vrijednost otopine 7. Dobiveni produkt (rGO) je okarakteriziran uz pomoć termogravimetrijske analize i FT-IR spektroskopije pri čemu je tvrdeno je da je proces redukcije proveden uspješno te da je dobiven produkt (rGO) kod kojeg je, u odnosu na GO, značajno smanjen udio kisikovih funkcionalni skupina. Metoda cikličke voltametrije je pokazala da dobiveni uzorak pokazuje dobra kapacitivna svojstva što znači da osim što su uklonjene kisikove skupine povećan je udio delokaliziranih  $\pi$  elektrona. Upravo iz tog razloga osigurana je dobra električna provodnost uzorka zbog čega prilikom polarizacije rGO elektrode dolazi do nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja. Dobiveni rezultati ukazuju da je korištenjem fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline moguće djelotvorno provesti redukciju GO, a dobiveni produkt (rGO) je moguće upotrijebiti kao aktivni materijal u elektrokemijskim izvorima energije.

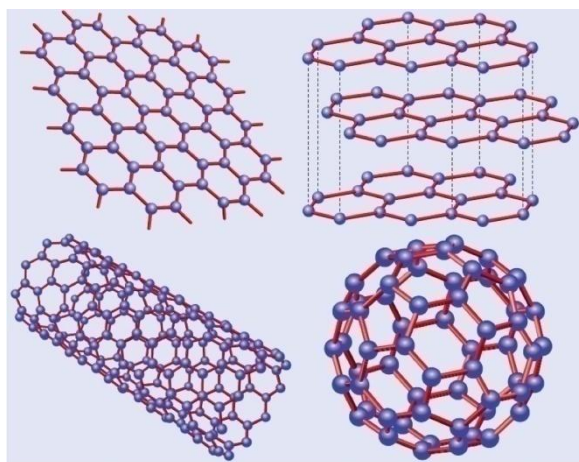
## **2. OPĆI DIO**

## 2.1. GRAFEN I GRAFENOV OKSID

### 2.1.1. GRAFEN

Grafen, monosloj ugljika sastavljen od šesterokuta ugljikovih atoma u obliku sačaste strukture prevladava u mnogim materijalima na bazi ugljika. Iako slabe interakcije omogućuju klizanje monoslojeva jednog preko drugog, ipak u grafitu njihov broj je toliko velik da je veoma teško odvojiti zasebne slojeve. Nakon otkrića individualnih slojeva grafena mehaničkim putem uočena su neobična elektronska svojstva koja proizlaze iz ograničavanja kretanja elektrona u dvije dimenzije. [1]

Grafen je ogromna aromatska makromolekula za koju je dokazano da ima najbržu mobilnost elektrona i šupljina od svih materijala. Isto tako, ima veliku specifičnu površinu, što se povezuje s velikom mehaničkom snagom i čvrstoćom, elastičnosti, termalnom vodljivosti. Također, grafen može biti optički proziran i voditi električnu struju. Grafen se obično proizvodi kao smjesa monoslojeva, bislojeva, multislojeva (3-10 monoslojeva), u obliku nepravilnih ljuskica ili monoslojeva nešto većih dimenzija. Ključni izazov kod sinteze i obrade velikih količina grafena je prevladati visoku van der Waalsovnu energiju, koja rezultira adhezijom grafitnih listova. Listovi grafena velike specifične površine imaju tendenciju stvaranja ireverzibilnih aglomerata. Ovaj problem javlja se kod termalne ekspanzije grafita i redukcije. Prevencija agregacije grafenskih listova od velike je važnosti, a može se smanjiti vezanjem drugih molekula ili polimera na listove, no to može biti nepoželjno u većini primjena.



**Slika 2.1.** Strukture temeljene na grafenu

Grafen je moguće prirediti različitim metodama od kojih su najznačajnije mehaničko cijepanje grafita, epitaksijalni rast, organska sinteza iz nižih ugljikovodika, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze [2].

Problem s navedenim metodama je što ne mogu proizvesti veliku količinu grafena odjednom i što su skupe. Isto tako, postoje neka ograničenja kod navedenih sintetskih tehnika. Primjerice, obrada grafenovih produkata može dugo trajati, potrebne su visoke temperature tijekom kemijske reakcije redukcije grafenova oksida. Esencijalno je unaprijediti laboratorijske tehnike do industrijskih kako bi se tehnologija grafena mogla dalje razvijati. Elektrokemijski pristup ima prednost jer se odvija u jednom koraku, jednostavan je i nije štetan za okoliš, te se odvija pri atmosferskim uvjetima. Moguće je kontrolirano formirati ljuskice bez potrebe za hlapljivim otapalima ili reducensima. [2,3]

Iznimna svojstva grafena, kao što su njegova vodljivost, gustoća ili čvrstoća pronalaze mu put u raznim primjenama i sadržajima kao što su elektronika, baterije, senzori, visokofrekventni tranzistori, fotonaponske ćelije, te superkondenzatori. [3]

### 2.1.2. GRAFENOV OKSID

Grafenov oksid ( GO ) je kemijski modificiran grafen pripremljen oksidacijom i raslojavanjem, popraćen opsežnim oksidativnim modifikacijama na osnovnom planu. Grafenov oksid je monoslojni materijal sa visokim udjelom kisika, tipično okarakteriziran atomskim omjerom C-O manjim od 3 i tipično bližim prema 2. [4]

Grafenov oksid nije spoj koji se prirodno pojavljuje, povijest istraživanja grafenova oksida seže do 150 godina unazad. Kada je prvi put napravljen kemijskim tretiranjem grafita sa kalijevim kloratom i dušičnom kiselinom, britanski kemičar Brodie je imenovao produkt kao grafitna kiselina ili grafitov oksid, a nakon kasnijeg istraživanja 2004. godine znanstvenici su ga preimenovali u grafenov oksid. Danas, jednoatomske ugljične slojeve grafitovog oksida se

izjednačuje s nazivom grafenov oksid, gdje je elektronska struktura oba produkta skoro ista, zahvaljujući slabim međuslojnim spojevima.

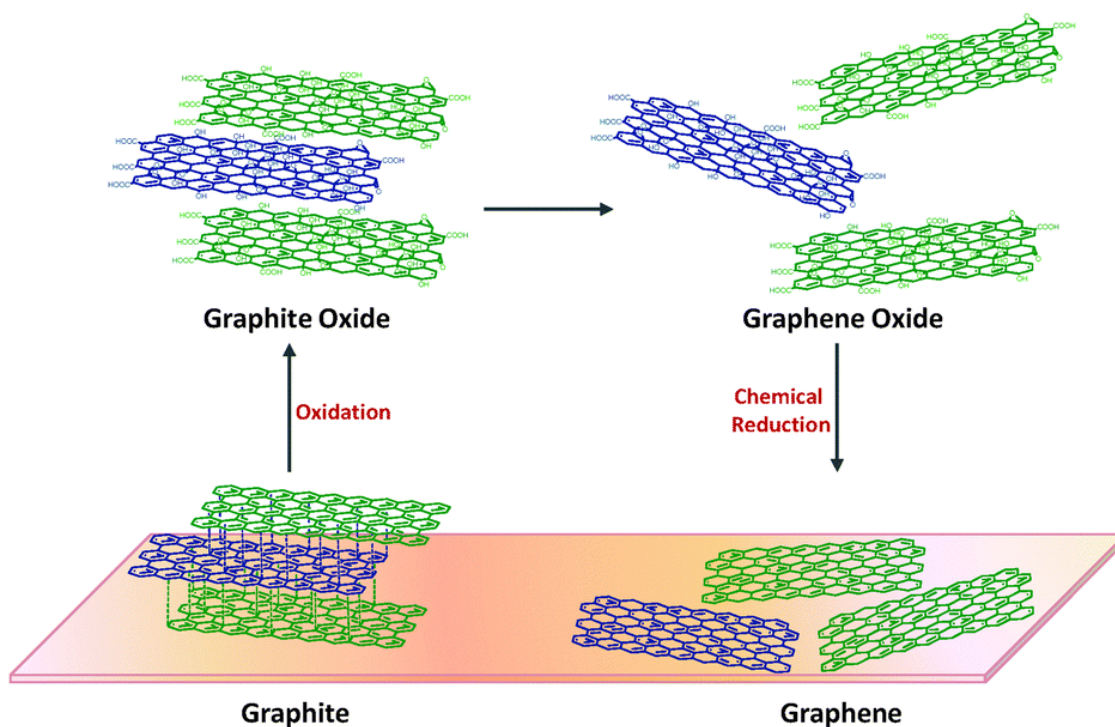
Grafenov oksid je nova vrsta molekule koja je kemijski nestabilna i higroskopna u okolnim uvjetima. Međutim, sinteza grafenovog oksida je bila modificirana nekoliko puta s različitim kemikalijama, kao što su kalijev permanganat, koncentrirana sumporna kiselina, pa čak i fosforna kiselina. Nastali spojevi se jako malo razlikuju po kemijskom sastavu, ovisno o uvjetima izvedbe same sinteze. [5]

GO sadrži brojne kisikove funkcionalne skupine kovalentno vezane na svoju bazu i rubove poput epoksidne (C-O-C), hidroksidne (C-OH), karbonilne (C=O), karboksilne (COOH), pa čak i laktonske, čija prisutnost omogućava topivost GO u vodi i organskim otapalima. Zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina  $sp^3$  hibridizirane strukture - grafen oksid smatra se izolatorom. [6]

## **2.2 SAŽETAK KEMIJSKIH METODA PROIZVODNJE GRAFENA I NJIHOVI NEDOSTACI**

### **2.2.1. IZ GRAFITA U GRAFENOV OKSID**

Kemijska konverzija grafita u grafenov oksid pokazala se dobrim putem proizvodnje listova grafena. Grafitov oksid obično se sintetizira oksidacijom grafita koristeći oksidanse poput koncentrirane sumporne i dušične kiseline te kalijevog permanganata, koristeći Hummerovu metodu. Važno je naglasiti da iako grafitov oksid i grafenov oksid imaju slična kemijska svojstva, strukture su im različite ( slika 2.2. ).



**Slika 2.2.** Shematski prikaz dobivanja grafena od grafita

Grafenov oksid je jednoslojni materijal koji nastaje eksfoliacijom grafitova oksida. Kemijska redukcija ploča grafenovog oksida izvedena je koristeći nekoliko jakih reducensa uključujući hidrazin i natrijev borhidrid.

#### 2.2.1.1. Hidrazin hidrat

Hidrazin hidrat, za razliku od ostalih jakih reducensa, ne reagira s vodom i smatra se idealnim za dobivanje grafena iz grafenova oksida. Tijekom reakcije, smeđa disperzija grafenovog oksida u vodi prelazi u crnu pri čemu reducirani listovi stvaraju talog. Reducirani grafenov oksid postaje manje hidrofilan zbog uklanjanja kisikovih atoma te se taloži. Razlog ponovnog uspostavljanja konjugirane grafenove veze može biti reakcijski put, gdje hidrazin sudjeluje u reakciji otvaranja prstena s epoksidima i formira hidrazino alkohole. Taj derivat reagira dalje formirajući aminoaziridinski intermedijar koji podliježe terminalnoj eliminaciji di-imida kako bi se stvorila dvostruka veza. [2]

### 2.2.1.2. Natrijev borhidrid

Još jedan način redukcije grafenovog oksida je korištenje natrijevog borhidrida u vodenoj otopini unatoč tome što ga voda može polako hidrolizirati. Koristeći natrijev borhidrid za redukciju grafenovog oksida nastali produkt, rGO, ima jako malu električnu otpornost, dok je omjer C:O porastao na 13.4:1 ( dok je kod hidrazina taj omjer 6.2 : 1 ).

Natrijev borhidrid najdjelotvornije reducira C=O grupe, a ima nizak učinak reduciranja epoksi grupa i karboksilnih kiselina dok alkoholne grupe zaostaju nakon redukcije. Da bi se postigao veći stupanj redukcije u kombinaciji s ovim postupkom preporuča se tretman koncentriranom sumpornom kiselinom ( 98% ) pri 180 °C nakon redukcije sa NaBH<sub>4</sub>. Električna provodnost rGO nakon redukcije je oko 16,6 S/cm. [7]

Ostale kemijske redukcije uključuju uporabu hidrokinona, plinovitog vodika (nakon termalne ekspanzije), jakih bazičnih otopina i solvotermalne metode. Dok se redukcija vodikom pokazala učinkovitom, hidrokinonske i bazične otopine nisu bile. Do sada, sav grafen dobiven redukcijom grafenovog oksida sadržavao je značajne količine kisika i ostalih defekata. Termalno aneliranje GO listića dalo je bolje rezultate u odnosu na kemijske postupke redukcije i pronašlo put za obnavljanje sp<sup>2</sup> ugljikovih mreža. [2]

## 2.3. ZELENA PROIZVODNJA

### 2.3.1. POLIFENOLNI SPOJEVI

Zelena proizvodnja grafena u velikim količinama u zadnje je vrijeme privukla mnogo pozornosti. Kemijska eksfolijacija grafita oksidacijskim sredstvima te redukcija GO u grafen reducensom se smatra jednom od učinkovitijih metoda priprave grafena na industrijskoj razini. Do sada su se koristili jaki kemijski reducensi kao što je hidrazin, termalna redukcija i mikrovalno zračenje, ali temperature više od 500°C koje su potrebne u termalnim redukcijama mogu smanjiti djelotvornost. Jaki kemijski reducensi su korozivni, eksplozivni i izrazito toksični. Također, korištenje hidrazina rezultiralo je defektima, odnosno C-N vezama koje smanjuju mobilnost i

vodljivost elektrona u grafenu. Nadalje, grafenov oksid (GO) reduciran hidrazinom često ireverzibilno agregira zbog snažnih van der Waalsovih privlačnih sila između listića grafena, osim u slučaju da je dodan surfaktant u procesu redukcije. Takve kemijske modifikacije često mogu uzrokovati probleme u okolišu. Posljednjih godina, prioritet istraživanja je zamijeniti trenutne redukcijske metode biokompatibilnima, učinkovitim i nisko- temperaturnim procesima redukcije.

Neki istraživači pokušali su postaviti metode blage za okoliš, uključujući i bljesak – fotoredukciju, hidrotermalnu dehidraciju, solvotermalnu redukciju, katalitičku i fotokatalitičku redukciju. Zamjena hidrazina prirodnim reducensom kao što je melatonin, vitamin C, šećer, goveđi albumin, pa čak i bakterijama je čest predmet istraživanja. Iako navedene metode imaju brojne prednosti, postoje i određena ograničenja kao što su i dalje visoka temperatura, refluksiranje pri vrelištu otapala koje može rezultirati dekompozicijom i nastajanjem opasnih nusprodukata. Vitamin C kao antioksidans pokazuje reverzibilna redoks svojstva. Smatra se da je za deoksigenaciju vitaminom C potreban stabilizator kako bi se preventirala agregacija reduciranih ploča. Redukcija GO šećerom i goveđim serumskim albuminom je također slaba bez korištenja bazičnog koreducensa. Redukcija melatoninom rezultira formacijom defekata i C-N veza, kao kod hidrazina. Prema tome, i dalje postoji velika potreba za unapređenjem zelenih metoda redukcije GO listića.

Među prirodnim antioksidansima, polifenoli iz čaja se smatraju vrlo učinkovitim zbog svoje spremnosti na reakciju s reaktivnim vrstama kisika. Zeleni čaj sadrži visoke koncentracije polifenola. [8]

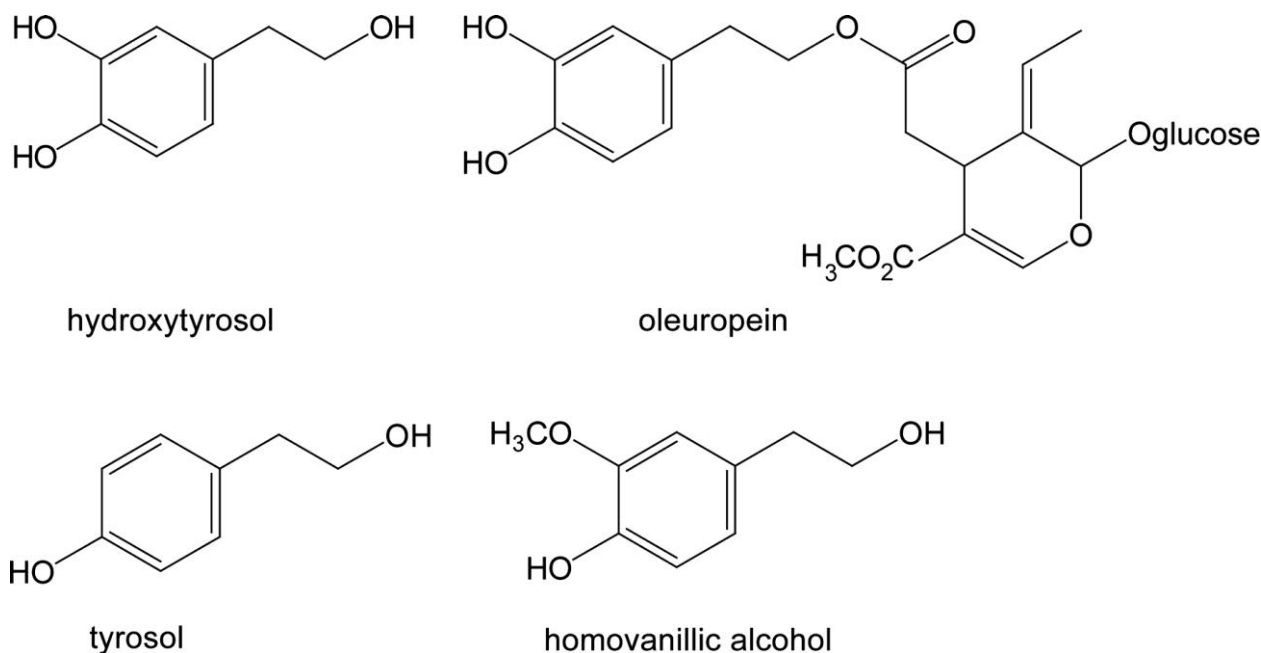
#### 2.3.1.1. Maslina i njeni antioksidansi

Maslinovo ulje također sadrži velik broj polifenola, vitamina E i ostalih prirodnih antioksidansa. Antioksidansi prigušuju automatsku generaciju peroksida, odgađajući napad oksidacije i užeglosti. Kao rezultat toga, antioksidansi produlju rok trajanja maslinovog ulja. Antioksidansi apsorbiraju slobodne radikale i imaju pozitivan utjecaj na kardiovaskularne bolesti kao i na bolesti raka.

Fenolne tvari u maslini se razlažu na glikozidni ester hidroksitirozol i elenolnu kiselinu – oleuropein (slika 2.3.). Fenolne tvari iz masline kao što su fenolne kiseline, fenolni alkoholi,



flavonoidi i sekoiridoidi prelaze u vegetacijsku vodu masline, te njihovom razgradnjom nastaju antioksidansi koji utječu na stabilnost i trajnost ulja, te štite od oksidacije nezasićene masne kiseline. Fenolni spojevi su dobro topivi u vodi zbog čega se velika količina ovih spojeva zadržava u vegetacijskoj vodi masline koja izlazi kao otpad iz procesa proizvodnje maslinovog ulja. Ova vrsta otpada ima negativan utjecaj na okoliš zbog visoke fitotoksičnosti.



**Slika 2.3.** Kemijska struktura a) hidroksitirosola, b) oleuropeina, c) tirosola i d) homovanilil alkohola

Već mnogo godina, otpadna voda iz mlinova maslina (OMW) smatra se najproblematičnijim zagađivačem u mediteranskim zemljama poput Italije, Grčke i Turske.

Otpadna voda maslina je tekućina intenzivne smeđe boje, specifičnog mirisa maslinovog ulja, sa visokim postotkom organskih onečišćivala i velikim sadržajem polifenola, te čvrste tvari.

Obzirom da je na najzastupljeniji spoj u otpadnoj vegetacijskoj vodi masline oleuropein čije zbrinjavanje u praksi nije potpuno riješeno ova vrsta otpadne vode bi se mogla upotrijebiti u procesu redukcije GO fenolnim spojevima kao jeftina i ekološki prihvatljiva alternativa. [9]

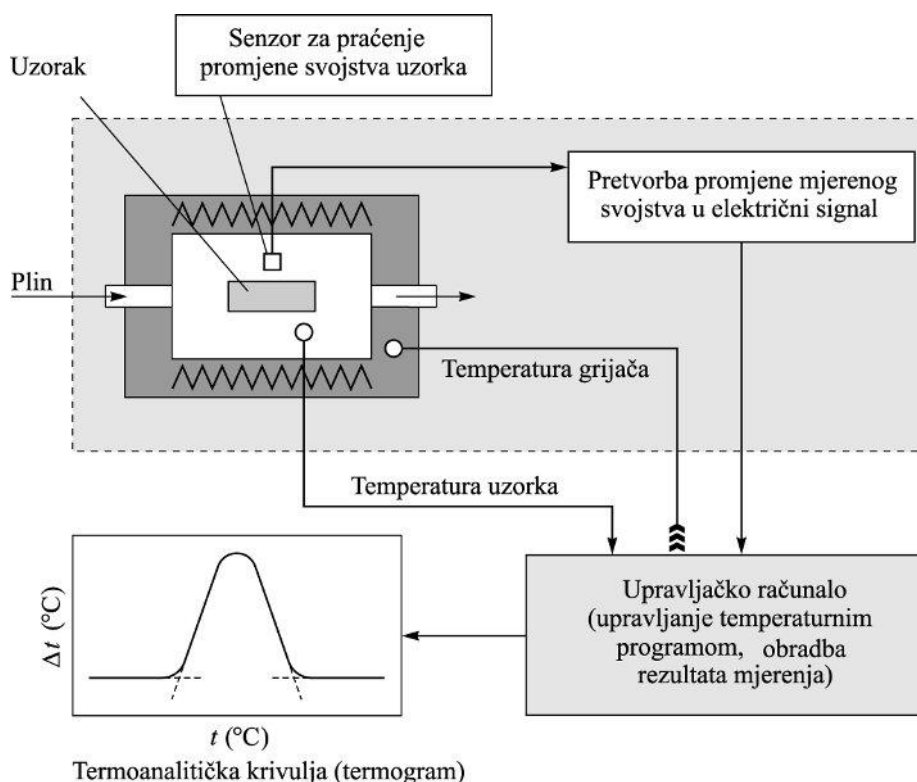
## **2.4. METODE KORIŠTENJA U RADU**

### **2.4.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA**

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ova analitička tehnika daje informacije vezane uz termičku stabilnost i sastav uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. S obzirom na način rada termogravimetrijska analiza se dijeli na:

1. Izotermičku termogravimetriju – kod koje se prati promjena mase uzorka ovisno o vremenu, uz konstantnu temperaturu;
2. Neizotermičku (dinamičku) termogravimetriju – kod koje se uzorak zagrijava određenom brzinom grijanja.

Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem uzorka dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka, što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji. Moderni termogravimetrijski analizator se sastoji od grijaćeg prostora unutar kojeg je smješten nosač uzorka, te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu ( slika 2.4.) . Temperaturno područje rada uređaja je najčešće od sobne temperature do 1600°C, što omogućuje praćenje termičke razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala. [10]



**Slika 2.4.** Shematski prikaz aparature za termogravimetrijsku analizu i termogram

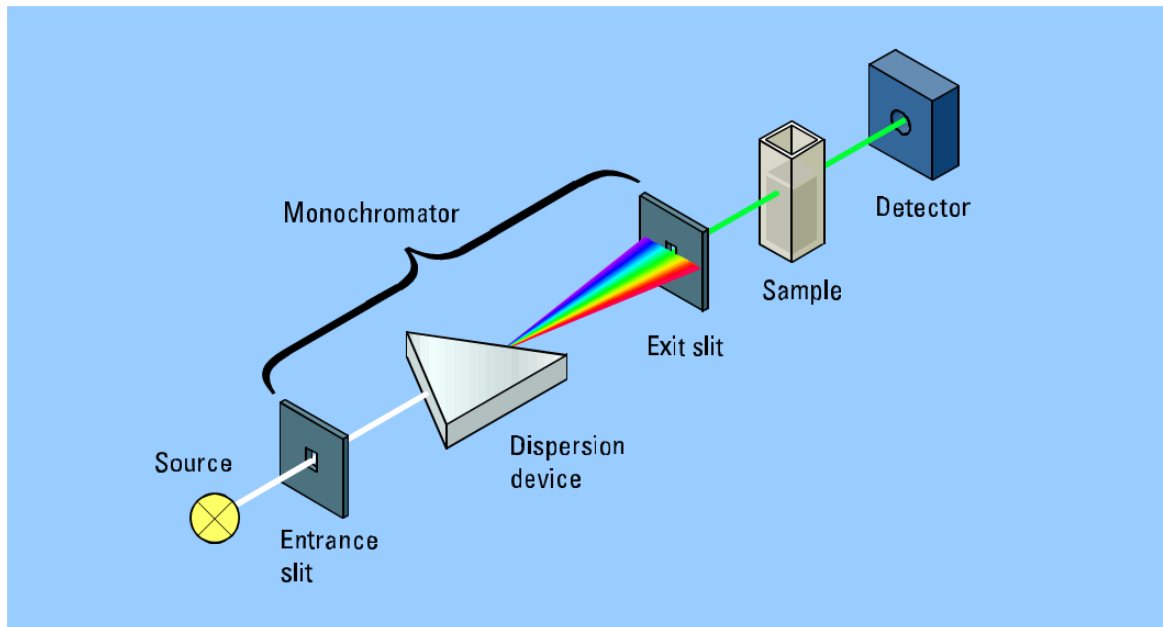
## 2.4.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

UV/ VIS spektroskopija se koristi za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Otopina s ionima prijelaznih metala može biti obojena (tj. apsorbirati vidljivi dio spektra) budući da elektroni iz d-orbitala mogu biti pobuđeni iz jednog energetskeg stanja u drugo. Boja otopine ovisi o prisustvu drugih vrsta kao što su određeni anioni ili ligandi. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra.

Vrste koje apsorbiraju ultraljubičasto i vidljivo zračenje – pokazuje se u obliku jedne elektronske apsorpcijske vrpce ili više, od kojih je svaka građena od velikog broja smještenih, ali odvojenih linija.

Svaka linija je prijelaz elektrona iz osnovnog u jedno od mnogih vibracijskih i rotacijskih energijskih stanja povezanih sa svakim pobuđenim elektronskim energijskim stanjem. Zbog mnogo postojećih vibracijskih i rotacijskih energijskih stanja te neznatnih međusobnih razlika njihovih energija, broj linija koje obuhvaća tipična vrpca je vrlo velik, a njihov međusobni razmak vrlo malen.

Kod instrumenata za UV/VIS apsorpcijsku spektrometriju uzorci su smješteni između monokromatora i detektora da bi se izbjeglo fotokemijsko razgrađivanje uzoraka, a to su fotometri i spektrofotometri ( Slika 2.5.).



**Slika 2.5.** Shematski prikaz UV/VIS spektrometrije

Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak definirali su Lambert, Beer i Bourguier zakonom apsorpcije:

$$\log - \quad (2.1)$$

Osnovni dijelovi spektrofotometra su:

- izvor svjetlosti,
- držač uzorka,
- monokromator,
- detektor.

Ova metoda se je primjenjiva za mnoge vrste koje ne apsorbiraju, a koje se mogu kemijskim reakcijama prevesti u derivate koji apsorbiraju, visoko je selektivna, iznimno velike točnosti i jednostavne te prikladne brzine. [10]

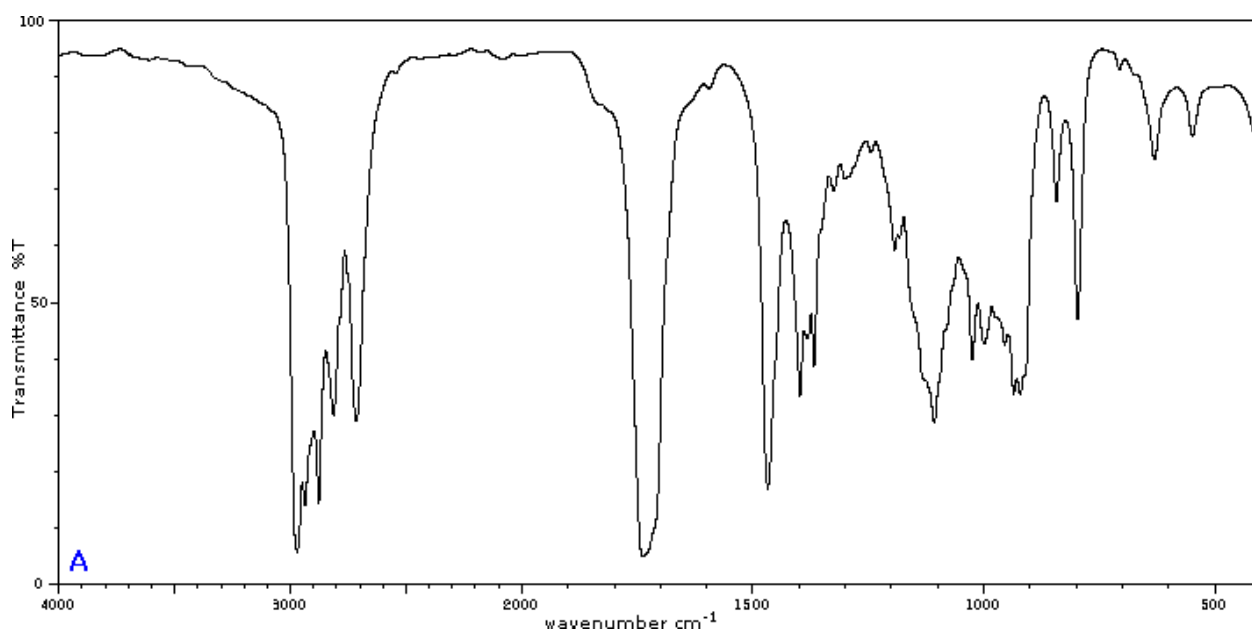
### 2.4.3. FTIR SPEKTROFOTOMETRIJA

Infracrvena apsorpcijska spektrometrija je metoda koja se primjenjuje za identifikaciju svih spojeva, osim nekolicine homonuklearnih molekula kao što su  $O_2$ ,  $N_2$  i  $Cl_2$ .

Osim kiralnih molekula, svaka molekulska vrsta ima jedinstven IR apsorpcijski spektar. Apsorpcija IR zračenja zbiva se i u kovalentno vezanim metalnim kompleksima.

Uzrok nizu maksimuma za svako vibracijsko stanje mogu biti i razlike u rotacijskim stupnjevima, no u krutim i tekućim uzorcima rotacije su često ometane ili spriječene, te se učinci takvih malih energijskih razlika ne mogu opaziti.

Spektrofotometri s Fourierovom transformacijom su velike osjetljivosti, podaci cijelog spektra mogu se dobiti za jednu sekundu, ne sadrži dispresni element, dok se valne duljine detektiraju i mjere simultano, te se dobivaju interferogrami pomoću interferometra kojim se mjeri vrijeme zaostalog signala (Slika 2.6.).



**Slika 2.6.** Prikaz tipičnog IR spektra

IR apsorpcijski spektri sadrže veliki broj maksimuma i minimuma čak i za vrlo jednostavne spojeve, maksimumi kojima se prepoznaju funkcionalne skupine nalaze se u području manjih valnih duljina IR područja ( od 2,5 do 8,5 mikrometara ).

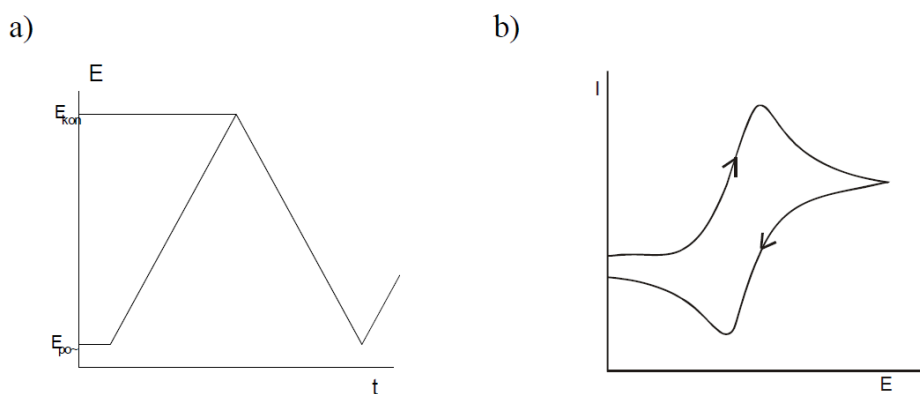
Područje srednjeg IR spektra dijeli se na 2 dijela:

1.  $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  i to su grupne frekvencije, kao posljedica istezanja i uvijek na istim valnim brojevima;
2. Ispod  $2000$  tj.  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , gdje dolazi do savijanja i gdje je teško pridružiti pojedinu vrpcu pojedinoj skupini. [11]

#### 2.4.4. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija (CV) je elektrokemijski postupak koji se koristi pri proučavanju kinetike i mehanizama elektrodnih reakcija. Potencijal radne elektrode kontrolira se i linearno mijenja u naprednom i povratnom smjeru, a pritom se mjeri struja koja protječe kroz ćeliju. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode, a signal odziva struja ( Slika 2.7. ). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu.

Potencijal se prvo mijenja u jednom smjeru od početnog potencijala do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do početne vrijednosti i tako u krug, u jednom ili više ciklusa.



**Slika 2.7.** Signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltametriji

Promjena potencijala odvija se određenim brzinama, i to najčešće u rasponu od  $2 \text{ mV/s}$  do  $500 \text{ mV/s}$ . Iz tog razloga se ovom metodom mogu ispitivati spore ali i vrlo brze elektrodne reakcije. Mjerenjem se dobije ciklički voltamogram, graf na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode. Ciklička voltametrija se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini

elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom.

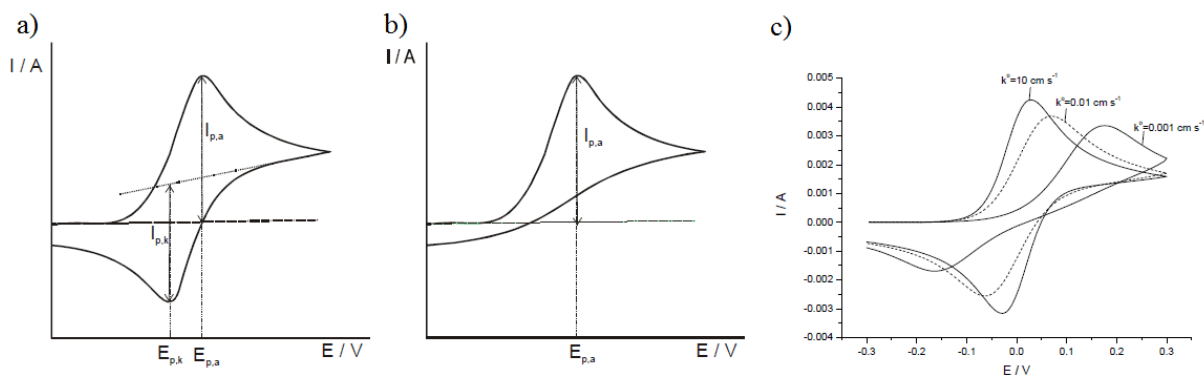
Ciklička voltametrijom može se koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, proučavanje oksidacijsko-redukcijskih procesa u različitim sredstvima, proučavanje adsorpcijskih procesa na površinama elektroda i kinetike prijenosa elektrona. Cikličkom voltametrijom može se odrediti i reverzibilnost procesa ( Slika 2.8. ).

Prema brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

Reverzibilni procesi – prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.

Ireverzibilni procesi - prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Kako je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.

Kvazireverzibilni procesi – kod malih brzina promjena potencijala ponašaju se reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.



**Slika 2.8.** Ciklički voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni proces, (c) kvazireverzibilni proces

Ciklička voltametrijom se koristi i za proučavanje adsorbiranih tvari na površinama elektroda elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva. [6]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



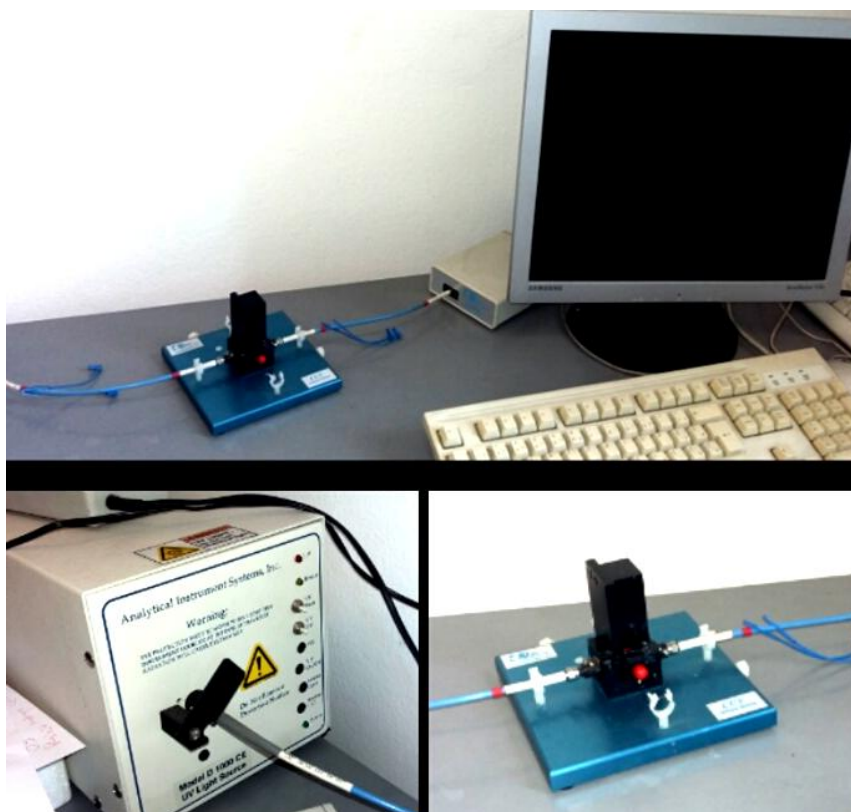
### **3.1. KEMIČALIJE**

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode. Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

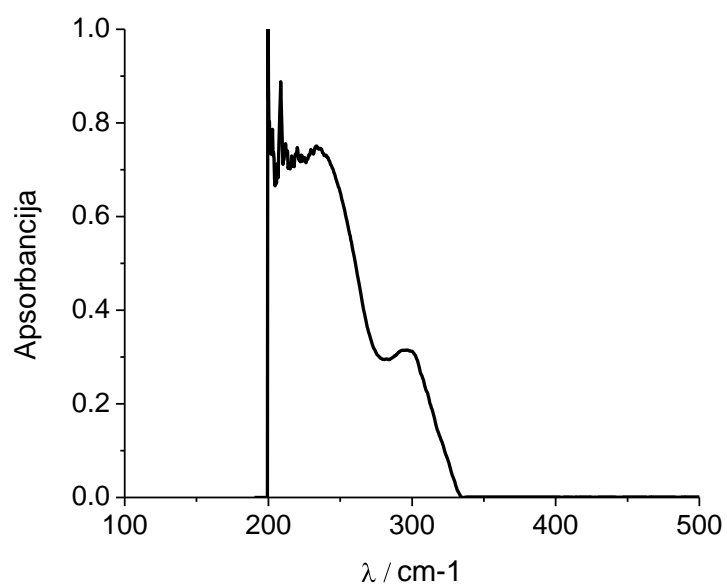
- Grafen oksid (GO) priređen u laboratoriju u prethodnom radu
- Kalijev hidroksid (KOH)
- Amonijak ( $\text{NH}_3$ )
- N-metil-2-pirolidon (NMP)
- Natrijev sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Ekstrat lista masline ( Magdis d.o.o. )

### **3.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GO I ELM UV/VIS SPEKTROSKOPIJOM**

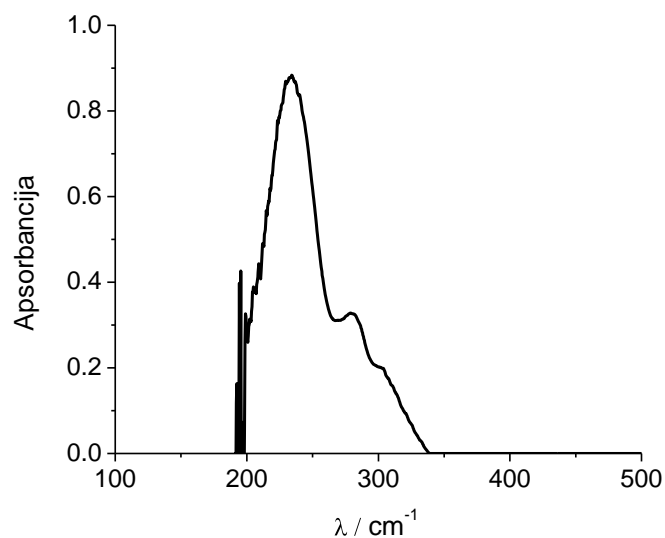
Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAAnalytical Instrument Systems Inc. Pri mjerenju korištena je kvarna kiveta. Otopine GO, ELM-a razrijeđene su redestiliranom vodom ispitane metodom UV/VIS spektrofotometrije.



**Slika 3.1.** UV/VIS spektrofotometar



**Slika 3.2.** UV/VIS spektar GO



**Slika 3.3.** UV/VIS spektar ELM

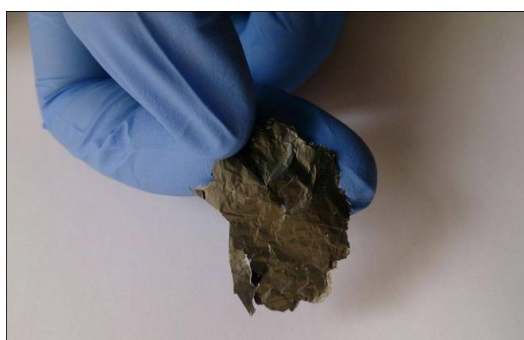
### 3.3. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA

Uzorak grafenova oksida (slika 3.4.) dobiven je raslojavanjem grafitova oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji. Korišten je uzorak grafitova oksida koji je u prethodnom radu priređen u laboratoriju. Spectra/Por porozna membrana korištena je za dijalizu otopine GO. Pri tome je membrana napunjena otopinom grafen oksida te je uronjena u čašu sa redestiliranom vodom. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu i ostavljena tijekom 7 dana. Svaki dan je bilo potrebno zamijeniti redestiliranu vodu.

a)



b)



**Slika 3.4.**Uzorak a) GO i b) rGO izoliran filtracijom iz otopine



**Slika 3.5.**Dijaliza otopine grafen oksida

Redukcija GO provedena je iz otopine GO korištenjem ekstrakta lista masline kao reducensa.

Aparatura za redukciju:

- Magnetska miješalica s grijačem
- Uljna kupelj
- Trogrla tikvica
- Liebigovo hladilo
- Termometar

Proces redukcije provoden je na način da je ekstrakt lista masline pomiješan u različitim omjerima s otopinom GO koncentracije  $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$  nakon čega je smjesa zagrijavana pri  $80^\circ\text{C}$  uz početnu pH vrijednost otopine 7.

U slučaju prve sinteze u reaktor je dodano 140 mL GO i 140 mL ELM. Navedeni volumen ELM je dobiven na način da je otopljena jedna kapsula ekstrata lista masline u 100 mL vode, te je dobivena suspenzija stavljena na uređaj za centrifugiranje. pH priredene otopine je iznosio 5,78 te je dodatkom KOH namještena pH vrijednost na 7. Smjesa je zagrijana na temperaturu od oko  $80^\circ\text{C}$ , uz uključeno miješanje na magnetskoj miješalici. Redukcija se odvijala 5 h uz miješanje. Nakon provedene redukcije grafenova oksida ( GO ) u grafen ( rGO ) slijedi centrifugiranje suspenzije, filtriranje kroz filter papir i ispiranje 5 % -tnom otopinom HCl i vodom do konačne vrijednosti pH otopine koja iznosi 7.



**Slika 3.6.** Aparatura za redukciju GO



**Slika 3.7.** Uređaj za centrifugiranje

U slučaju druge sinteze u reaktor je dodano 40 mL GO i 160 mL ELM. Navedeni volumen ELM je dobiven na način da su otopljene dvije kapsule ekstrata lista masline u 200 mL vode, te je dobivena suspenzija stavljena na uređaj za centrifugiranje. pH priređene otopine je iznosio 6,27, te je dodatkom KOH namještena pH vrijednost na 7. Smjesa je zagrijana na temperaturu od oko 80 °C, uz uključeno miješanje na magnetskoj miješalici. Redukcija se odvijala 5 h uz miješanje. Nakon provedene redukcije GO u rGO slijedi centrifugiranje suspenzije, filtriranje kroz filter papir i ispiranje 5 % -tnom otopinom HCl i vodom do konačne vrijednosti pH otopine koja iznosi 7.

### **3.4. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA**

Osnovni dijelovi aparature su:

- Potenciostat: EG&G Princeton AppliedResearch, model 263A (Slika 3.8.)



- Program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- Osobno računalo
- Elektrokemijska ćelija



**Slika 3.8.** Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od:

- radne elektrode - disk elektroda staklastog ugljika ili Pt (  $A = 0,07 \text{ cm}^2$  ), modificirana slojem rGO,
- protuelektrode - Pt-lim površine,  $A=1 \text{ cm}^2$ ,
- referentne elektrode - zasićena kalomel elektroda ( ZKE )

### 3.5. PRIPREMA ELEKTRODA

Radna elektroda, elektroda od staklastog ugljika ili Pt elektroda, je prije svakog mjerenja polirana  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prahom (  $d = 0,01 \text{ } \mu\text{m}$  ) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim, prije mjerenja je također potrebno žariti i isprati u redestiliranoj vodi.

Na prethodno ispoliranu disk elektrodu nanosi se 10  $\mu\text{l}$  pripremljene suspenzije koja se sastojala od 5 mg grafena u 1 mL NMP. Uzorak se suši tijekom 24 h na zraku ili u sušioniku. Tako



pripremljen uzorak koristi se za ispitivanje kapacitivnih svojstava metodom cikličke voltametrije.



**Slika 3.9.** Disk elektrode na koje je nanesen uzorak rGO

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,8 \text{ V}$  i  $0 \text{ V}$
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 0,5 \text{ V}$  i  $0,8 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala:  $v = 10, 20, 50, 100, 300$  i  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

### **3.6. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM**

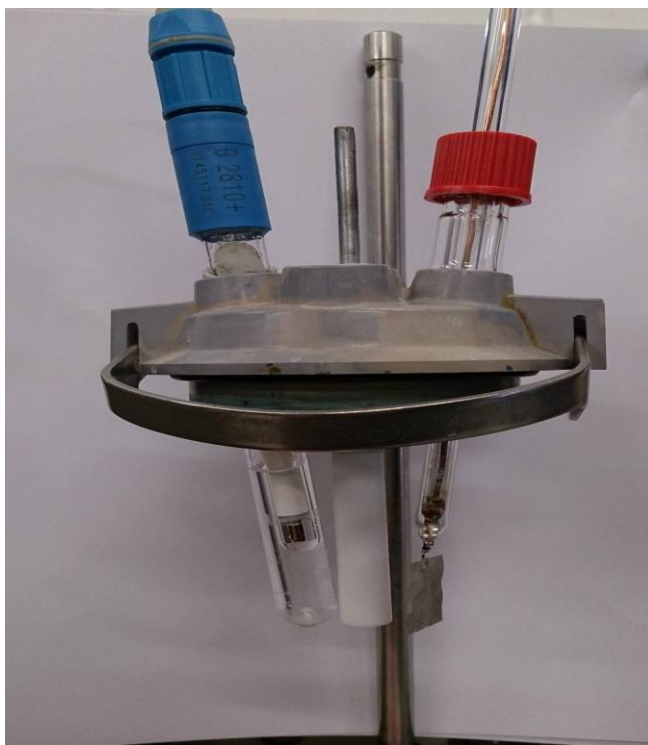
Toplinska postojanost ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom ( TGA ) na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL/min pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od 25 °C do 800 °C.

### 3.7. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

Uzorak grafena i grafen oksida podvrgnuti su kvalitativnoj analizi primjenom infracrvene apsorpcije spektroskopije pomoću FT-IR spektrofotometra Perkon Elmer Instruments, Spectrum povezanog s računalom.

### 3.8. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

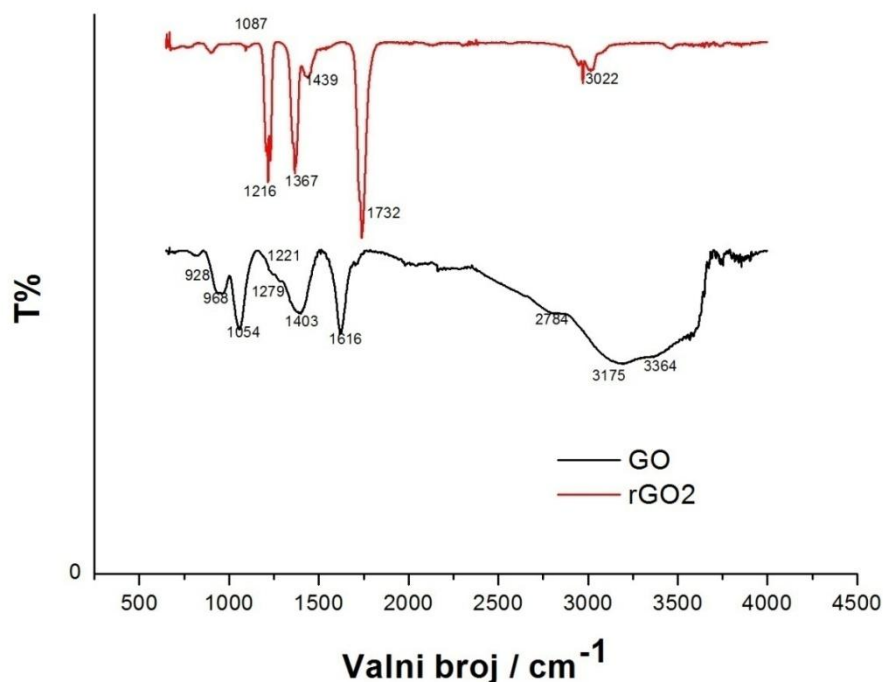
Pomoću potencijostata i odgovarajućeg programa za cikličku voltametriju provodi se ispitivanje svojstava prethodno pripremljene elektrode u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , što je prikazano na slici 3.10.



**Slika 3.10.** Prikaz troelektrodnog sustava – radne, referentne i protuelektrode

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. FT – IR SPEKTROSKOPIJA



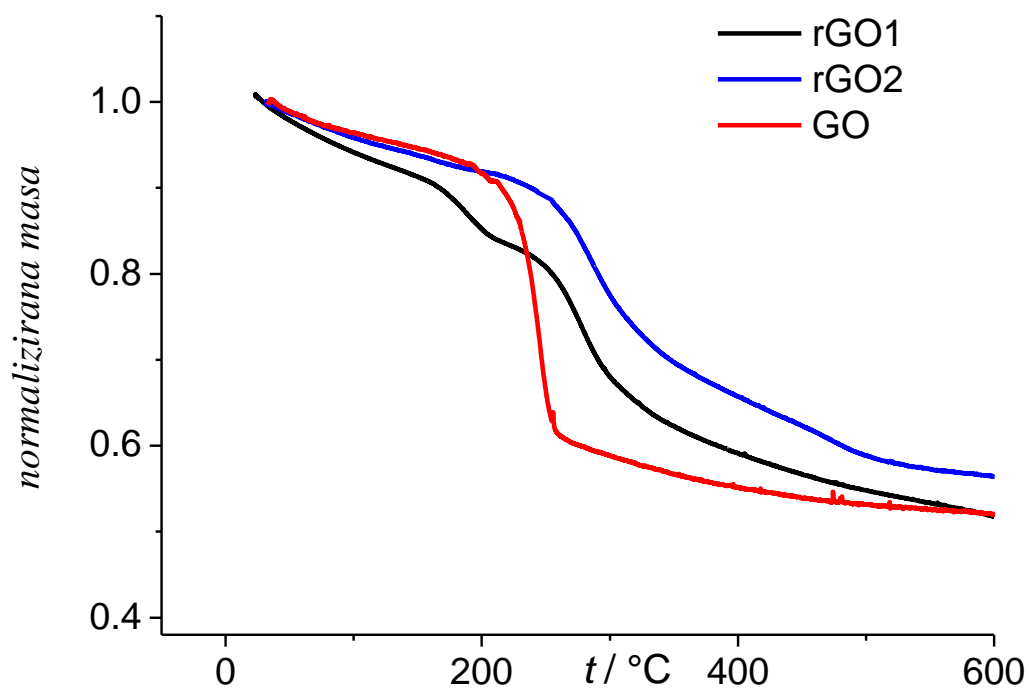
Slika 4.1. FT-IR spektar GO i rGOuzoraka

Slika 4.1. prikazuje FT – IR spektar GO i rGOuzoraka. Kod spektra GO apsorpcijski vrh iznad 3000 cm<sup>-1</sup> se odnosi na rastezne vibracije hidroksi ( O-H ) skupine, što je dokaz njene prisutnosti. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za alkohole, fenole i vodu, a javljaju se u području od 3000 do 3700 cm<sup>-1</sup>. Vrh pri 2784 cm<sup>-1</sup> karakterističan je za simetrične i asimetrične metil –C-HC vibracije CCH<sub>2</sub> skupine. Vrh pri 1616 cm<sup>-1</sup> odnosi se na C=C rastezne vibracije unutar strukture O=C-Ar-C=O [8], dok se slabo izraženi vrh kod 1732 cm<sup>-1</sup> odnosi na rastezne vibracije C=O veze. Vrhovi koji se javljaju u području od 970 cm<sup>-1</sup> do 1260 cm<sup>-1</sup> odnose se na C-O rastezne vibracije dok vrh zabilježen na 1420 cm<sup>-1</sup> kod rGO odgovara deformacijskim vibracijama O-H veze. Kako su svi navedeni vrhovi karakteristični za –C-O- skupinu registrirane na spektru, može se zaključiti da oni ukazuju na postojanje hidroksi i epoksi skupina unutar strukture GO.

FT – IR spektar karakterističan za rGO vidljiv je također na slici 4.1. Apsorpcijski vrh pri  $3022\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za konjugiranu dvostruku vezu. Izraženi vrh pri  $1732\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na C=O vibracije u karboksilnim i karbonilnim skupinama. Vrh pri  $1367\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na etere, dok je vrh pri  $1216\text{ cm}^{-1}$  karakterističan za aromatsku C-O vezu. Vrhovi pri  $1087\text{ cm}^{-1}$  su karakteristični za C-O vezu.

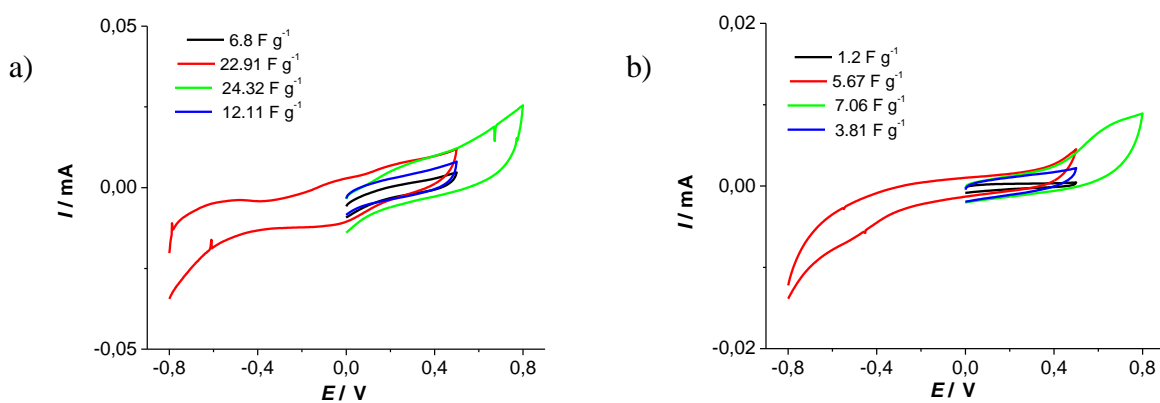
## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Na temelju rezultata koji su prikazani na slici 4.2. vidljivo je da do otprilike  $150^{\circ}\text{C}$  dolazi do gubitka mase uzorka što je posljedica gubitka vode. Uočava se da uzorak rGO1 ima nešto više vode od ostalih uzoraka. Pri  $170^{\circ}\text{C}$  te iznad  $200^{\circ}\text{C}$  gube se kisikove funkcionalne skupine. Iz prikazanih krivulja vidljivo je da se kod temperature od  $300$  do  $600^{\circ}\text{C}$ , kod sva tri uzorka blago gubi masa. U inertnoj atmosferi dolazi do uklanjanja kisika iz grafenske strukture i gubitka mase pri čemu kisik izlazi u obliku  $\text{CO}_2$  ili  $\text{CO}$ , stoga termogravimetrijska analiza govori koliko kisika imamo u ispitivanom uzorku. Što je više kisikovih skupina u uzorku, to će nam biti veći gubitak mase. Kod konačne temperature od  $600^{\circ}\text{C}$  gubitak mase je otprilike oko 50% kod uzorka GO i rGO1 uzoraka, dok je kod uzorka rGO2 na otprilike 40 %. Dobiveni rezultat ukazuje da ima više kisika u GO u usporedbi s rGO2, što je bilo i za očekivati obzirom da je rGO2 dobiven redukcijom GO. Iako je pri  $600^{\circ}\text{C}$  dobivena ista promjena mase za GO i rGO oblik krivulje je različit. Promjena mase kod GO znatno oštrija u odnosu na rGO1 i rGO2 što također ukazuje na razlike u strukturi ovih materijala.



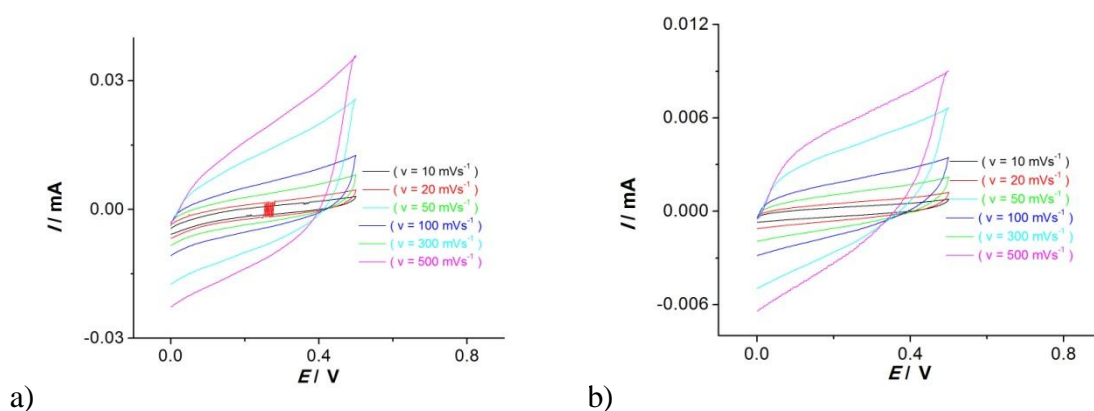
**Slika 4.2.** Termogravimetrijska analiza uzorka GO, rGO1 i rGO2 u rasponu od 25 do 600 °C brzinom promjene od 10 °C min<sup>-1</sup>

### 4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA



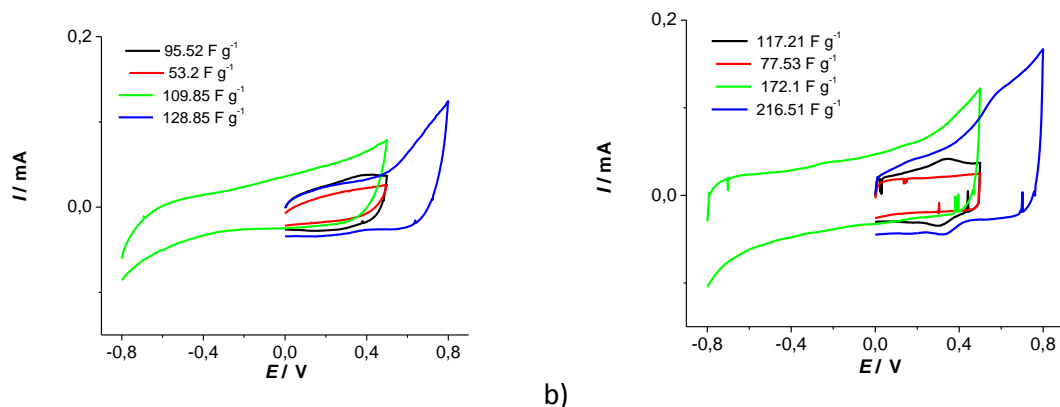
**Slika 4.3.** Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 zabilježeni u različitim granicama potencijala otopini 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. Kao podloga korištena je a) Pt i b) GC

Na slici 4.3. prikazani su ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 unutar različitih granica potencijala. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Kad je kao podloga korištena Pt dobiven je blagi porast struje u svim ispitivanim granicama. U slučaju kad je kao podloga korišten GC u polaznom dijelu voltamograma iznad 0,4 V dolazi do izraženijeg porasta struje. Na cikličkom voltamogramu koji je rezultat ispitivanja u granicama potencijala od 0 do 0,5 V može se primijetiti da je struja gotovo konstantna s promjenom potencijala te da su dobivene nešto niže vrijednosti struje u odnosu kad je ispitivanje provedeno u širim granicama potencijala.



**Slika 4.4.** Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  u slučaju kad je kao podloga korištena a) Pt i b) GC

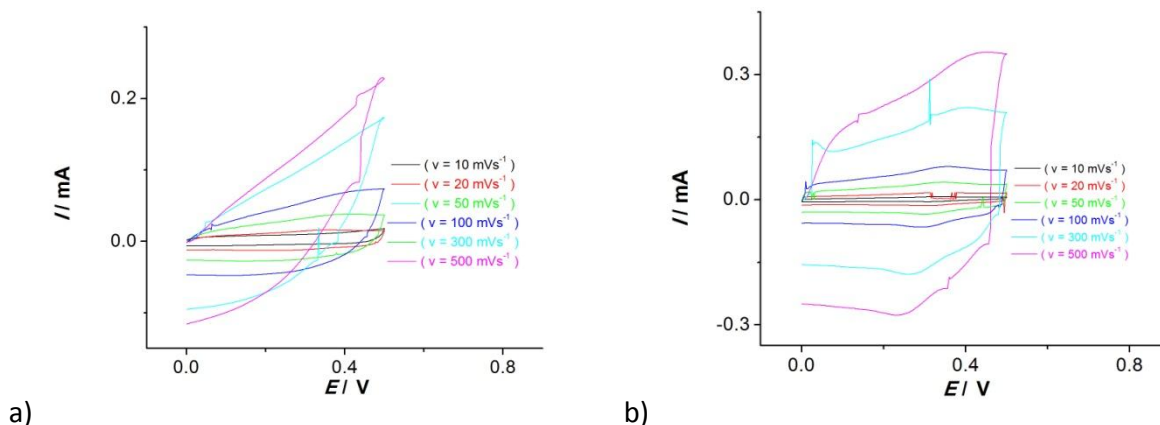
Ispitivanje iste elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala prikazano je na slici 4.4. Ispitivanje je provedeno u granicama potencijala 0 V do 0,5 V. Na krivuljama dobivenim pri brzinama promjene potencijala od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  do  $100 \text{ mV s}^{-1}$  ne dolazi do većih promjena vrijednosti struje tijekom polarizacije kod različitih potencijala. Kod brzine od 200 i  $500 \text{ mV s}^{-1}$  vidi se u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma blagi porast struje s promjenom potencijala. Također, iz voltamograma se vidi kako povećanjem brzine promjene potencijala rastu vrijednosti dobivene struje.



**Slika 4.5.** Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO2 zabilježeni u različitim granicama potencijala otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , kod brzine promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Kao podloga korištena je a) Pt i b) GC

Elektroda rGO2 ispitana je metodom cikličke voltametrije u granicama potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Dobiveni su ciklički voltamogrami koji su prikazani na slici 4.5. Na voltamogramu koji je zabilježen unutar granica potencijala od  $0 \text{ V}$  do  $0,5 \text{ V}$  dobivena je konstantna struja. Na cikličkom voltamogramu gdje je kao podloga korišten GC kod  $300 \text{ mV}$  zabilježen je strujni vrh u polaznom i povratnom dijelu voltamograma. Voltamogrami snimljeni u granicama potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$  pokazuju konstantnu struju do  $0,4 \text{ V}$  te porast struje iznad  $0,4 \text{ V}$  u polaznom dijelu, dok je u povratnom dijelu voltamograma struja konstantna. U slučaju kad je ispitivanje provedeno  $0-0,5 \text{ V}$  dobivene su niže vrijednosti struje u odnosu kad je ispitivanje provedeno u granicama potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$ . Isto tako zapaža se da su nešto veće vrijednosti struje dobivene na GC podlozi u odnosu na Pt podlogu.





**Slika 4.6.** Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO2 zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  u slučaju kad je kao podloga korištena a) Pt i b) GC

Na slici 4.6. a) prikazani su rezultati dobiveni ispitivanjem elektrode rGO2. Ispitivanje je provedeno pri brzinama promjene potencijala od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  do  $500 \text{ mV s}^{-1}$  u granicama potencijala od 0 V do 0,5 V. Voltamogram zabilježen za rGO2 na Pt podlozi kod brzine promjene potencijala od  $500 \text{ mV s}^{-1}$  pokazuje blagi porast struje u polaznom dijelu voltamograma i sporu promjenu struje pri promjeni smjera potencijala što ukazuje na slabu reverzibilnost procesa. Voltamogrami zabilježeni kod drugih brzina promjene potencijala imaju gotovo konstantnu struju i u polaznom dijelu i u povratnom dijelu. Vidi se da se dobivene struje povećavaju s porastom brzine promjene potencijala.

Voltamogram zabilježen za rGO2 na GC podlozi kod  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (slici 4.6. b ) pokazuje također blagi porast struje međutim struja se puno brže mijenja pri promjeni smjera potencijala što pokazuje bolju reverzibilnost procesa kad je kao podloga korišten GC. Voltamogrami zabilježeni kod drugih brzina promjene potencijala imaju gotovo konstantnu struju i u polaznom dijelu i u povratnom dijelu.

## **5. RASPRAVA**

Grafen je moguće prirediti različitim metodama od kojih su najznačajnije epitaksijalni rast, sinteza iz nižih ugljikovodika, mehaničko cijepanje grafita, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze.

Iako su navedene metoda učinkovite njihov nedostatak je što ne mogu proizvesti velike količine grafena te su skupe zbog visokih temperatura i inertne atmosfere neophodnih za odvijanje procesa grafitizacije. Elektrokemijski pristup ima izvjesnu prednost jer je jednostavan, odvija se u jednom koraku, nije štetan za okoliš, te se odvija pri atmosferskim uvjetima [12].

Kemijska sinteza grafena iz grafita je značajan postupak u proizvodnji većih količina grafena namijenjenih pripravi kompozitnih polimernih materijala te aktivnih materijala u elektrokemijskim izvorima energije. Ova metoda se odvija u više kraka, pri čemu se iz grafita dobiva grafen oksid ( GO ) koji se naknadno reducira u grafen ( rGO ). Sam postupak redukcije je ujedno i najzahtjevniji dio procesa, a često korišteni reducensi su natrij borhidrida ili hidrazin hidrata. Navedeni reducensi daju dobre rezultate, no sve češće se javlja potreba za jeftinijim i manje toksičnim reducensima, pa tu svoje mjesto pronalaze antioksidansi kao što su C – vitamin ili fenolni spojevi iz zelenog čaja [13].

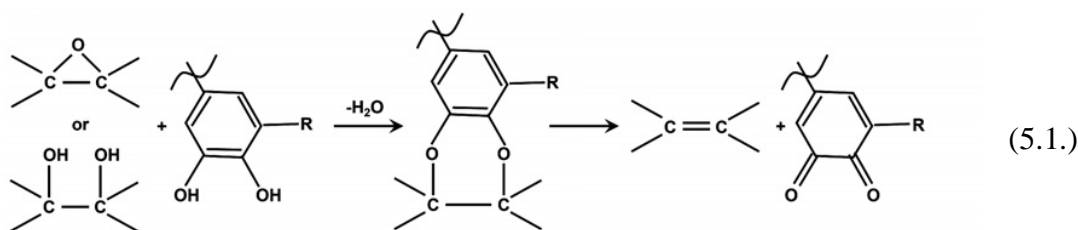
Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnost redukcije GO fenolnim spojevima iz ekstrakta lista masline koji po svom sastavu odgovara vegetacijskoj vodi masline koja se generira u procesu dobivanja maslinovog ulja i predstavlja problem za okoliš. Stoga bi se ova vrsta otpadne vode mogla upotrijebiti u navedenom procesu kao jeftina i ekološki prihvatljiva alternativa.

U ovom radu je korišten GO dobiven Hofmannovim postupkom iz uzorka prirodnog grafita. Sam proces redukcije proveden je na način da je otopina grafenova oksida, prethodno dijalizirana te pomiješana u različitim omjerima s ekstratom lista masline.

Otopine GO i ELM su analizirane metodom UV/VIS spektrofotometrije da bi se potvrdilo da se doista radi o navedenim uzorcima. U slučaju ELM zabilježena su dva apsorpcijska maksimuma i to prvi kod 250, a drugi kod 280 nm ( slika 3.3 ). Prvi apsorpcijski maksimumi karakteristični su za aromatske sustave te dokazuju prisutnost fenolnih ili polifenolnih spojeva u otopini [14,15]. Za apsorpciju kod 250 nm odgovorni su  $\pi$ - $\pi$  prijelazi  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma. Apsorbancija kod 280 nm odgovara prijelazima elektrona unutar kisikovih funkcionalnih skupina. U slučaju otopine GO dobiveni su slični apsorpcijski vrhovi kod 230 nm i 297 nm jer

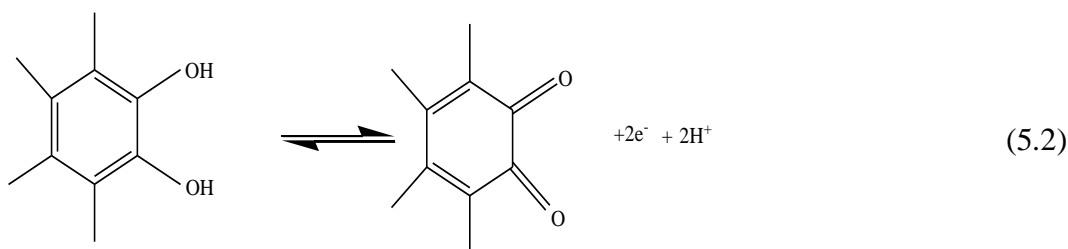
struktura GO također sadrži  $sp^2$  ugljikove atome te kisikove funkcionalne skupine. Valne duljine kod kojih su zabilježene apsorbancije za ELM i GO u suglasnosti su s literaturom [3,14,15] te dokazuju prisutnost ELM i GO u ispitivanim otopinama.

Mehanizam redukcije GO poznat u literaturi uključuje redukciju epoksidne skupine s hidrazin hidratom [16] pa je prema navedenom mehanizmu moguće pretpostaviti da se redukcija u prisutnosti polifenolnih spojeva odvija prema slijedećem mehanizmu [17]:



Tijekom redukcije GO uklanjaju se kisikove funkcionalne skupine te dolazi do regeneracije  $sp^2$  hibridizacije kod ugljikovih atoma. Pri tome reakcijska smjesa mijenja boju iz smeđe u crnu. S obzirom da se uklanjaju kisikove funkcionalne skupine raste hidrofobnost uzorka te mu se smanjuje topivost u vodi uslijed čega se formiraju fino suspendirane čestice koje su u ovom radu izolirane filtracijom preko filter papira pri atmosferskim uvjetima.

U slučaju prve redukcije omjer volumena otopine grafenova oksida i ekstrata lista masline je isti pri čemu je dobiven uzorak rGO1, dok je u slučaju druge redukcije dodano četiri puta više volumena otopine ekstrata lista masline u odnosu na otopinu grafenova oksida pri čemu je dobiven uzorak rGO2. U oba slučaja smjesa je zagrijavana pri  $80^\circ\text{C}$ , jer se proces redukcije GO odvija olakšano pri povišenim temperaturama [18]. pH vrijednost polifenolnih spojeva je blago kisela kao i pH vrijednost otopine GO, pa je ukupni pH smjese je iznosio manje od 6. Iz literature je poznato da se redukcija GO odvija olakšano kod povećane pH vrijednosti [19] te je stoga u ovom radu pH vrijednost reakcijske smjese dodatkom NaOH namještena na 7.



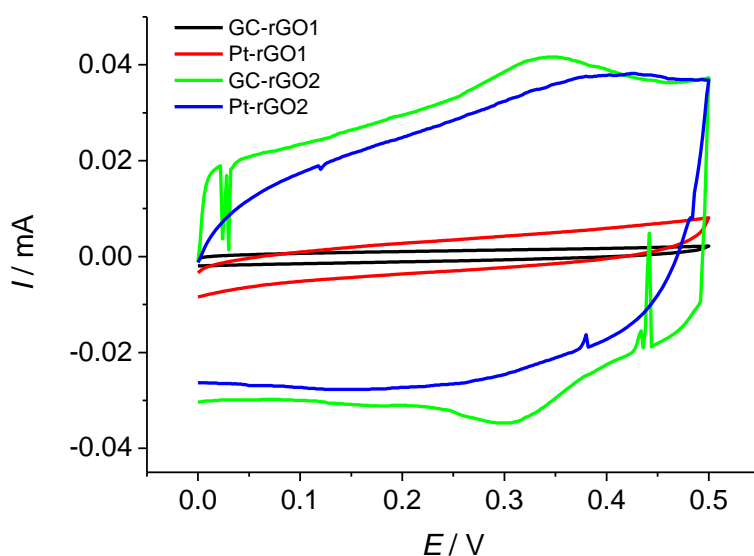
S obzirom da u redoks reakciji fenolnih spojeva ( jednadžba 5.1. ) dolazi do izmjene protona za očekivati je da je redoks reakcija pH ovisna. S obzirom da se tijekom oksidacije otpuštaju protoni porast pH vrijednosti će povoljno djelovati i na redukcijsku moć polifenolnih spojeva [20].

Dobiveni uzorci rGO1 i rGO2 ispitani su metodom infracrvene spektroskopije potpomognute Fourierovom transformacijom ( FT-IR ) i termogravimetrijskom analizom ( TGA ). FT-IR spektroskopijom dokazano je prisustvo određenih kisikovih funkcionalnih skupina u uzorku. Tako se iz dobivenih rezultata ( slika 4.1.) uočava da se nakon redukcije značajno smanjuje vrh pri  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Kako je ovaj vrh slabo izražen pri visokoj simetriji, a jako izražen u slučaju nesimetričnih dvostrukih veza odnosno kad je kisik prisutan u blizini dvostruke veze, može se zaključiti da uklanjanjem kisika ovaj vrh gubi na intenzitetu. Suprotno tome, intenzitet vrha pri  $1732\text{ cm}^{-1}$  postaje izraženiji kod rGO u odnosu na GO. Dobiveni rezultat se može objasniti činjenicom da je većina skupina uklonjena dok sadržaj C=O skupina nije promijenjen, te njen intezitet dolazi više do izražaja. U procesu redukcije značajno se smanjuje vrh kod  $1054\text{ cm}^{-1}$ , pa se može zaključiti da su uklonjene C-O i C-O-C skupine.

Vrh karakterističan za konjugiranu dvostruku vezu zabilježen je kod  $3022\text{ cm}^{-1}$  za rGO, no obzirom da je taj vrh teško uočljiv kod GO zbog velikog intenziteta karakterističnog za O-H istezanja hidroksi skupina teško je reći u kojoj mjeri je kod rGO povećan udio konjugirane dvostruke veze. [8]

Korištenjem TGA metode moguće je utvrditi sadržaj kisika u uzorcima GO i rGO odnosno može se utvrditi da li je proces redukcije proveden uspješno [16]. Ukupni gubitak mase je otprilike oko 50% kod uzorka GO i rGO1 uzoraka, dok je kod uzorka rGO2 na otprilike 40 % iz čega proizlazi da je kod rGO2 manji udio kisika u usporedbi s ostalim uzorcima te da je redukcija provedena uspješno S obzirom da TGA krivulja ima različiti oblik kod rGO1 i GO uzorka može se zaključiti da je struktura ova dva materijala drugačija. Usporedbom TGA krivulja vidi se da

uzorak rGO1 sadrži nešto više vode od GO uzorka. Ukupno smanjenje mase je posljedica gubitka vode i gubitka kisikovih funkcionalnih skupina. S obzirom da je ukupna konačna promjena mase kod GO i rGO1 ista te da rGO1 ima nešto više vode može se zaključiti da rGO1 ima niži udio kisikovih funkcionalnih skupina u odnosu na GO. Da bi se dokazala djelotvornost ELM u procesu redukcije proveden je eksperiment pri kojem je uzorak zagrijan na 80°C pri pH=7 bez dodatka ELM. U navedenom procesu nije došlo do promjene boje otopine već je otopina nakon 5 sati redukcije i dalje bila smeđa. Iz navedenog eksperimenta proizlazi da je proces redukcije djelotvoran jedino u prisustvu ELM. Osim toga korištenjem TGA analize je pokazano kad je dodana veća količina ELM da je redukcija uspješnija, odnosno rGO2 je reduciran do većeg stupnja u odnosu na rGO1.



**Slika 5.1.** Ciklički voltamogram zabilježen za rGO1 i rGO2 u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Priredeni uzorci rGO nanoseni su na podlogu od Pt i GC te su ispitani metodom cikličke voltametrije (slika 5.1.). Utvrđeno je da je tijekom polarizacije pripremljenih uzoraka u granicama od 0-0,5 V dobivena konstantna struja s promjenom potencijala što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje ovih materijala stoga se može zaključiti da su ovi materijali pogodni za

primijenu u superkondenzatorima. Kod brzina promjene potencijala većih od  $300 \text{ mV s}^{-1}$  narušeno je dobro kapacitivno ponašanje. Struja zabilježena tijekom polarizacije je posljedica nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Puno veće struje su dobivene kod rGO2 uzorka kod kojeg je postignut veći stupanj redukcije što je posljedica bolja električne provodnost materijala, manje vrijednosti otpora te veće površine na kojoj dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja. Veće struje su također dobivene na podlozi od GC u odnosu na podlogu od Pt. Razlog tome je činjenice da je GC elektroda po svojoj strukturi slična grafenu te je njegovo prijanjanje puno bolje na podlozi od GC u odnosu na Pt podlogu. U slučaju kad su dobivene veće struje na cikličkom voltamogramu se uočava i bolja reverzibilnost procesa.

Iz cikličkog voltamograma moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu (5.3.) što je prikazano na slikama 4.3. i 4.5.

$$\text{---} \quad (5.3.)$$

Gdje je  $C_s$  specifični kapacitet,  $\text{F g}^{-1}$ ,  $I$  je struja, A,  $E_1$  je početni potencijal, V,  $E_2$  je konačni potencijal, V,  $v$  je brzina promjene potencijala,  $\text{V s}^{-1}$ ,  $m$  je masa rGO, g.

U slučaju rGO1 dobivene su specifične vrijednosti kapaciteta do  $12\text{-}25 \text{ F g}^{-1}$ , dok su u slučaju rGO2 uzorka dobivene najveće vrijednosti kapaciteta od  $117\text{-}227 \text{ F g}^{-1}$ .

## **6.ZAKLJUČAK**



Dobiveni rezultati ukazuju da je korištenjem fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline moguće djelotvorno provesti redukciju GO u grafen ( rGO ) .

Pomoću termogravimetrijske analize i FTIR spektroskopije utvrđeno je da je proces redukcije proveden uspješno te da je dobiven produkt ( rGO1 i rGO2 ) kod kojih je dobivena drugačija struktura u odnosu na GO te je smanjen udio kisikovih funkcionalni skupina.

Metoda cikličke voltametrije je pokazala da dobiveni uzorak pokazuje dobra kapacitivna svojstva što znači da, osim što su uklonjene kisikove skupine, povećan je udio delokaliziranih  $\pi$  elektrona. Upravo iz tog razloga osigurana je dobra električna provodnost uzorka te prilikom polarizacije rGO elektrode dolazi do nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja na površini rGO.

## **7. LITERATURA**

- [1] D. Li, R. Kanel, Graphene - Based Materials, Science, 320 (2008) 1170-1171.
- [2] C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, Carbon 54 (2013) 1-21.
- [3] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G. Wallace, Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets, Nature Nanotechnology, 3 (2008) 101-105.
- [4] A. Bianco, H.M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, Carbon 65 (2013) 1 - 6.
- [5] W. Gao, Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications (2015) 1-129.
- [6] I. Krošl, I. Peran, G. Radić, Rad za rektorovu nagradu, FKIT, 2016.
- [7] S. Pei, H.M. Cheng, Carbon 50 (2012) 3214-3222.
- [8] O. Akhavan, M. Kalaei, Z. S. Alavi, S. M. A. Ghiasi, A. Esfandiar, Carbon 50 (2012) 3015-3025.
- [9] "Polyphenols and Antioxidants in Olive Oil." Agbiolab Inc. 2013.
- [10] D. Ašperger, Zavod za analitičku kemiju, Interna predavanja, FKIT, 2015.
- [11] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982.
- [12] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, Chemical Society Reviews 43 (2014) 291-312.
- [13] A. Roig, M.L. Cayuela, M.A. Sanchez-Monedero, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods Waste management 26 ( 2006 ) 960-969.
- [14] M. Andjelković, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelaere, C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe, Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, Food Chemistry 98 (2006) 23-31.
- [15] K. Janžić, Optimalni parametri uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [16] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Binh, T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon 45 (2007) 1558–1565.
- [17] O. Akhavan, M. Kalaei, Z.S. Alavi, S.M.A. Ghiasi, A. Esfandiar, Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide, Carbon 50 (2012) 315-325.
- [18] G. Tai, T. Zeng, H. Li, J. Liu, J. Kong, F. Lv, Temperature and pH effect on reduction of graphene oxide in aqueous solution, Materials Research Express 1 (2014) 1-12.

- [19] C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, J. F. Sanchez-Royo, M. Gomez Gomez, Influence of pH of synthesis of reduced graphene oxide underhydrothermal conditions, *Nanoscale* 4 (2012) 3977-3982.
- [20] S. Martinez , L. Valek , Z. Petrovic, M. Metikoš-Huković, J. Piljac ,Catechin antioxidant action at various pH studied by cyclic voltammetry and PM3 semi-empirical calculations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 584 (2005) 92–99.

## ŽIVOTOPIS

Rođena sam 02.03.1993. godine u Šibeniku. Završavam osnovnu školu Tina Ujevića u Šibeniku u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisujem gimnaziju Antuna Vrančića, također u Šibeniku. Nakon mature 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija i ostajem na matičnom fakultetu do danas. Stručnu praksu sam odradila u Ina industrija nafte d.d. 2014.godine. Sudjelovala sam na Sajmu ideja 2015. godine te na XI. susretu mladih kemijskih inženjera 2016. godine s radom „Ekološki prihvatljiva metoda redukcije grafen – oksida“. Dobitnica sam Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015/2016. za timski znanstveni rad iz područja tehničkih znanosti pod naslovom "Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama".